

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-12513

(P2004-12513A)

(43) 公開日 平成16年1月15日(2004.1.15)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>G03F 7/004  
H01L 21/027

F 1

G03F 7/004 503A  
H01L 21/30 502R

テーマコード(参考)

2H025

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号

特願2002-161651 (P2002-161651)

(22) 出願日

平成14年6月3日 (2002.6.3)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(74) 代理人 100077931

弁理士 前田 弘

(74) 代理人 100094134

弁理士 小山 廣毅

(74) 代理人 100110939

弁理士 竹内 宏

(74) 代理人 100110940

弁理士 嶋田 高久

(74) 代理人 100113262

弁理士 竹内 祐二

(74) 代理人 100115059

弁理士 今江 克実

最終頁に続く

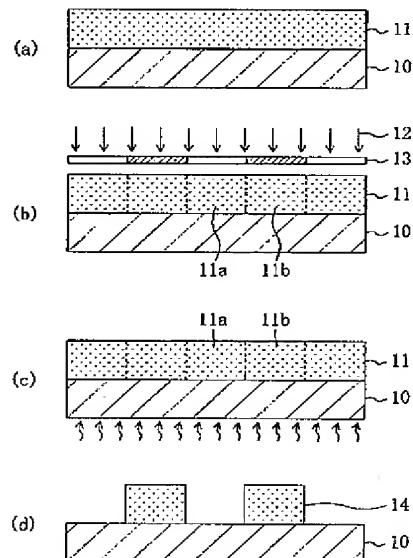
(54) 【発明の名称】パターン形成方法

## (57) 【要約】

【課題】低加速電圧の電子線を照射して得られるレジストパターンにおけるラインのエッジラフネスを低減する。

【解決手段】陰イオンとしてノナフルオロブタンスルfonyl酸を含む酸発生剤を有する化学增幅型レジスト材料よりなるレジスト膜11を形成する。該レジスト膜11に対して、加速電圧が10kV以下の低加速電圧の電子線を選択的に照射してパターン露光を行なった後、該レジスト膜11を現像してレジストパターン14を形成する。

【選択図】 図1



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

陰イオンとしてノナフルオロブタンスルfonyl酸又はパーフルオロオクタンスルfonyl酸を含む酸発生剤を有する化学增幅型レジスト材料よりなるレジスト膜を形成する工程と、前記レジスト膜に対して、加速電圧が 10 kV 以下の電子線を選択的に照射してパターン露光を行なう工程と、

パターン露光された前記レジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程とを備えていることを特徴とするパターン形成方法。

**【請求項 2】**

前記酸発生剤は、陽イオンとしてトリフェニルスルfonylumを含むことを特徴とする請求項 1 に記載のパターン形成方法。

**【請求項 3】**

単分散のベースポリマーを有する化学增幅型レジスト材料よりなるレジスト膜を形成する工程と、

前記レジスト膜に対して、加速電圧が 10 kV 以下の電子線を選択的に照射してパターン露光を行なう工程と、

パターン露光された前記レジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程とを備えていることを特徴とするパターン形成方法。

**【請求項 4】**

前記ベースポリマーの分散度は、1.0 以上で且つ 1.5 以下であることを特徴とする請求項 3 に記載のパターン形成方法。

**【請求項 5】**

前記ベースポリマーは、ポリヒドロキシスチレンの誘導体であることを特徴とする請求項 4 に記載のパターン形成方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、半導体集積回路装置の製造プロセスに用いられるパターン形成方法に関する。

**【0002】****【従来の技術】**

半導体集積回路の大集積化及び半導体素子のダウンサイ징に伴って、リソグラフィ技術の開発の加速が望まれている。現在のところ、水銀ランプ、KrFエキシマレーザ又はArFエキシマレーザ等を露光光とする光リソグラフィによりパターン形成が行われているが、今後における一層の微細化のためには、電子線を用いるリソグラフィが期待されている。

**【0003】**

電子線リソグラフィは、従来から用いられている露光光に比べて、高解像化が可能であるが、スループットが課題であった。

**【0004】**

そこで、スループットを向上させる電子線リソグラフィとして、マスクを用いる一括転写方式を採用すると共に、電子線のクーロン反発による解像性の劣化を防止するべく、例えば 10 kV 以下の低い加速電圧を用いる電子線リソグラフィが提案されている（例えば、N. Shimazu, Digest of Papers 2001 International Microprocesses and Nanotechnology Conference, p. 38 (2001)。）。

**【0005】**

以下、露光光として低加速電圧の電子線を用いる従来のパターン形成方法について、図 3 (a) ~ (d) を参照しながら説明する。

**【0006】**

まず、以下の組成を有する化学增幅型レジスト材料を準備する。

10

20

30

40

50

## 【0007】

ポリ((1-エトキシエチルスチレン)-(ヒドロキシスチレン)) (但し、1-エトキシエチルスチレン:ヒドロキシスチレン=40mol%:60mol%) (ベースポリマー)  
..... 2 g  
トリフェニルスルフォニウムトリフルオロメタンスルфон酸(酸発生剤) ..... 0.1 g  
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(溶媒) ..... 20 g

## 【0008】

次に、図3(a)に示すように、基板1の上に前記の化学増幅型レジスト材料を塗布して、0.2μmの厚さを持つレジスト膜2を形成した後、図3(b)に示すように、レジスト膜2に対して2kVの低加速電圧を持つ電子線3を所望のパターンが描かれたマスク4を介して照射してパターン露光を行なう。

## 【0009】

次に、図3(c)に示すように、基板1をホットプレート(図示は省略している)により100℃の温度下で60秒間加熱することにより、露光後加熱(PEB)を行なう。このようにすると、レジスト膜2の露光部2aは、酸発生剤から酸が発生するのでアルカリ性現像液に対して可溶性に変化する一方、レジスト膜2の未露光部2bは、酸発生剤から酸が発生しないのでアルカリ性現像液に対して難溶性のままである。

## 【0010】

次に、図3(d)に示すように、レジスト膜2に対して、2.38wt%のテトラメチルアンモニウムハイドロキサイド現像液(アルカリ性現像液)を用いて現像を行なって、レジスト膜2の未露光部2bよりなり0.09μmのパターン幅を有するレジストパターン5を形成する。

## 【0011】

【発明が解決しようとする課題】  
ところで、低加速電圧の電子線を用いるリソグラフィによると、スループットが向上すると共に解像性の劣化を防止することはできるが、一方では、低加速電圧の電子線を用いるために、レジストパターンのラインのエッジラフネスが悪くなるという問題が発生する。本件発明者らの実験によると、エッジラフネスは12nm(3σ)と非常に大きくなつた。エッジラフネスが悪くなる理由は、低加速電圧の電子線においては、前方散乱が大きいからであると考えられる。

## 【0012】

このようなエッジラフネスが大きいパターンは、半導体製造プロセスにおけるパターン寸法の管理が困難になると共に、後工程であるエッチング工程等において不良パターンを転写することになるので歩留まりが悪化するという問題が発生する。

## 【0013】

前記に鑑み、本発明は、低加速電圧の電子線を照射して得られるレジストパターンにおけるラインのエッジラフネスを低減することを目的とする。

## 【0014】

【課題を解決するための手段】  
前記の目的を達成するため、本発明に係る第1のパターン形成方法は、陰イオンとしてノナフルオロブタンスルfonyl酸又はパーフルオロオクタンスルfonyl酸を含む酸発生剤を有する化学増幅型レジスト材料よりなるレジスト膜を形成する工程と、該レジスト膜に対して、加速電圧が10kV以下の電子線を選択的に照射してパターン露光を行なう工程と、パターン露光されたレジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程とを備えている。

## 【0015】

第1のパターン形成方法によると、酸発生剤は、陰イオンとしてノナフルオロブタンスルfonyl酸又はパーフルオロオクタンスルfonyl酸を含むため、パターン露光されたときに

10

20

30

40

50

発生する酸の拡散度が小さいので、レジストパターンのラインのエッジラフネスが低減する。

【0016】

第1のパターン形成方法において、酸発生剤は、陽イオンとしてトリフェニルスルフォニウムを含むことが好ましい。

【0017】

本発明に係る第2のパターン形成方法は、単分散のベースポリマーを有する化学增幅型レジスト材料よりなるレジスト膜を形成する工程と、レジスト膜に対して、加速電圧が10kV以下の電子線を選択的に照射してパターン露光を行なう工程と、パターン露光されたレジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程とを備えている。

10

【0018】

第2のパターン形成方法によると、化学增幅型レジスト材料のベースポリマーは、単分散であって均質であるから、レジストパターンのラインのエッジラフネスが低減する。

【0019】

第2のパターン形成方法において、ベースポリマーの分散度は、1.0以上で且つ1.5以下であることが好ましい。

【0020】

ベースポリマーの分散度が1.0以上であるため、ベースポリマーを工業的に量産することが容易になり、また、ベースポリマーの分散度が1.5以下であるため、レジストパターンのラインのエッジラフネスを確実に低減することができる。

20

【0021】

第2のパターン形成方法において、ベースポリマーは、ポリヒドロキシスチレンの誘導体であることが好ましい。

【0022】

【発明の実施の形態】

(第1の実施形態)

以下、第1の実施形態に係るパターン形成方法について、図1(a)～(d)を参照しながら説明する。

【0023】

まず、以下の組成を有する化学增幅型レジスト材料を準備する。

30

【0024】

ポリ((1-エトキシエチルスチレン)ー(ヒドロキシスチレン)) (但し、1-エトキシエチルスチレン:ヒドロキシスチレン=40mol%:60mol%) (ベースポリマー

) ..... 2 g

トリフェニルスルfonyumノナフルオロブタンスルфон酸(酸発生剤) ...

..... 0.1 g

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(溶媒) ..... 20 g

【0025】

次に、図1(a)に示すように、基板10の上に前記の化学增幅型レジスト材料を塗布して、0.2μmの厚さを持つレジスト膜11を形成した後、図1(b)に示すように、レジスト膜11に対して2kVの低加速電圧を持つ電子線12を所望のパターンが描かれたマスク13を介して照射してパターン露光を行なう。

40

【0026】

次に、図1(c)に示すように、基板10をホットプレート(図示は省略している)により100°Cの温度下で60秒間加熱することにより、露光後加熱を行なう。このようにすると、レジスト膜11の露光部11aは、酸発生剤から酸が発生するのでアルカリ性現像液に対して可溶性に変化する一方、レジスト膜11の未露光部11bは、酸発生剤から酸が発生しないのでアルカリ性現像液に対して難溶性のままである。

【0027】

50

次に、図1 (d) に示すように、レジスト膜11に対して、2.38 wt %のテトラメチルアンモニウムハイドロキサイド現像液（アルカリ性現像液）を用いて現像を行なって、レジスト膜11の未露光部11bよりなり0.09 μmのパターン幅を有するレジストパターン14を形成する。

【0028】

第1の実施形態によると、酸発生剤は陰イオンとしてノナフルオロブタンスルfonyl酸を含むため、2 kVの加速電圧を持つ電子線12が照射されたときに酸発生剤から発生する酸の拡散度が小さいので、レジストパターン14のラインのエッジラフネスが低減する。本件発明者らの実験によると、ラインのエッジラフネスは3 nm (3σ) であって、エッジラフネスが低減することを確認できた。

10

【0029】

尚、第1の実施形態においては、ノナフルオロブタンスルfonyl酸よりなる陰イオンを含む酸発生剤として、トリフェニルスルfonylノナフルオロブタンスルfonyl酸を用いたが、これに代えて、p-メチルフェニルジフェニルスルfonylノナフルオロブタンスルfonyl酸又はジフェニルヨードニウムノナフルオロブタンスルfonyl酸を用いてもよい。

【0030】

また、第1の実施形態においては、酸発生剤は、陰イオンとしてノナフルオロブタンスルfonyl酸を含んでいたが、これに代えて、陰イオンとしてパーフルオロオクタンスルfonyl酸を含んでいても、同様の効果が得られる。陰イオンとしてパーフルオロオクタンスルfonyl酸を含む酸発生剤としては、トリフェニルスルfonylパーフルオロオクタンスルfonyl酸が挙げられる。

20

【0031】

(第2の実施形態)

以下、第2の実施形態に係るパターン形成方法について、図2 (a) ~ (d) を参照しながら説明する。

【0032】

まず、以下の組成を有する化学增幅型レジスト材料を準備する。

【0033】

ポリ ((t-ブチルアクリル酸エステル) - (ヒドロキシスチレン)) (但し、t-ブチルアクリル酸エステル:ヒドロキシスチレン=35 mol %: 65 mol %) (分散度: 1

30

: 4) (ベースポリマー) ..... 2 g

2, 6-ジニトロベンジルトシレート (酸発生剤) ..... 0.1 g

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (溶媒) ..... 20 g

【0034】

次に、図2 (a) に示すように、基板20の上に前記の化学增幅型レジスト材料を塗布して、0.2 μmの厚さを持つレジスト膜21を形成した後、図2 (b) に示すように、レジスト膜21に対して2 kVの低加速電圧を持つ電子線22を所望のパターンが描かれたマスク23を介して照射してパターン露光を行なう。

40

【0035】

次に、図2 (c) に示すように、基板20をホットプレート（図示は省略している）により110°Cの温度下で60秒間加熱することにより、露光後加熱を行なう。このようにすると、レジスト膜21の露光部21aは、酸発生剤から酸が発生するのでアルカリ性現像液に対して可溶性に変化する一方、レジスト膜21の未露光部21bは、酸発生剤から酸が発生しないのでアルカリ性現像液に対して難溶性のままである。

【0036】

次に、図2 (d) に示すように、レジスト膜21に対して、2.38 wt %のテトラメチルアンモニウムハイドロキサイド現像液（アルカリ性現像液）を用いて現像を行なって、レジスト膜21の未露光部21bよりなり0.09 μmのパターン幅を有するレジストパ

50

ターン24を形成する。

【0037】

第2の実施形態によると、化学增幅型レジスト材料のベースポリマーは、単分散であって均質であるから、レジストパターン24のラインのエッジラフネスが低減する。本件発明者らの実験によると、ラインのエッジラフネスは3.5nm(3σ)であって、ラフネスが低減することを確認できた。

【0038】

尚、第2の実施形態においては、分散度が1.4であるベースポリマーを用いたが、分散度は特に限定されず、単分散であればよい。もっとも、ベースポリマーの分散度は1.0以上で且つ1.5以下であることが好ましい。ベースポリマーの分散度が1.0以上であると、ベースポリマーを工業的に量産することが容易になり、またベースポリマーの分散度が1.5以下であると、レジストパターンのラインのエッジラフネスを確実に低減することができる。

【0039】

また、第2の実施形態においては、ベースポリマーとして、単分散のポリ((t-ブチルアクリル酸エステル)-(ヒドロキシスチレン))を用いたが、これに代えて、以下に列挙する単分散のベースポリマーを用いてもよい。

(1) ポリ((エトキシエチルオキシスチレン)-(ヒドロキシスチレン)) (但し、エトキシエチルオキシスチレン:ヒドロキシスチレン=35mol%:65mol%)

(2) ポリ((メトキシメチルオキシスチレン)-(ヒドロキシスチレン)) (但し、メトキシメチルオキシスチレン:ヒドロキシスチレン=40mol%:60mol%)

(3) ポリ((テトラヒドロピラニルオキシスチレン)-(ヒドロキシスチレン)) (但し、テトラヒドロピラニルオキシスチレン:ヒドロキシスチレン=35mol%:65mol%)

(4) ポリ((フェノキシエチルオキシスチレン)-(ヒドロキシスチレン)) (但し、フェノキシエチルオキシスチレン:ヒドロキシスチレン=32mol%:68mol%)

(5) ポリ((t-ブチルオキシスチレン)-(ヒドロキシスチレン)) (但し、t-ブチルオキシスチレン:ヒドロキシスチレン=30mol%:70mol%)

(6) ポリ((t-ブチルオキシカルボニルオキシスチレン)-(ヒドロキシスチレン)) (但し、t-ブチルオキシカルボニルオキシスチレン:ヒドロキシスチレン=30mol%:70mol%)

(7) ポリ((t-ブチルオキシカルボニルメチルオキシスチレン)-(ヒドロキシスチレン)) (但し、t-ブチルオキシカルボニルメチルオキシスチレン:ヒドロキシスチレン=28mol%:72mol%)

(8) ポリ((t-ブチルメタクリル酸エステル)-(ヒドロキシスチレン)) (但し、t-ブチルメタクリル酸エステル:ヒドロキシスチレン=38mol%:62mol%)

(9) ポリ((t-ブチルアクリル酸エステル)-(ヒドロキシスチレン)-(スチレン)) (但し、t-ブチルアクリル酸エステル:ヒドロキシスチレン:スチレン=33mol%:57mol%:10mol%)

(10) ポリ((2-メチル-2-アダマンタンアクリル酸エステル)-(メバロニックラクトンアクリル酸エステル)) (但し、2-メチル-2-アダマンタンアクリル酸エステル:メバロニックラクトンアクリル酸エステル=50mol%:50mol%)

(11) ポリ((2-エチル-2-アダマンタンアクリル酸エステル)-(γ-ブチロラクトンアクリル酸エステル)) (但し、2-エチル-2-アダマンタンアクリル酸エステル:γ-ブチロラクトンアクリル酸エステル=50mol%:50mol%)

(12) ポリ((2-メチル-2-アダマンタンメタクリル酸エステル)-(メバロニックラクトンメタクリル酸エステル)) (但し、2-メチル-2-アダマンタンメタクリル酸エステル:メバロニックラクトンメタクリル酸エステル=50mol%:50mol%)

(13) ポリ((2-エチル-2-アダマンタンメタクリル酸エステル)-(γ-ブチロラクトンメタクリル酸エステル)) (但し、2-エチル-2-アダマンタンメタクリル酸エステル:メバロニックラクトンメタクリル酸エステル=50mol%:50mol%)

10

20

30

40

50

ラクトンメタクリル酸エステル) ) (但し、2-エチル-2-アダマンタンメタクリル酸エステル:  $\gamma$ -ブチロラクトンメタクリル酸エステル=50mo1%: 50mo1%)

(14) ポリ ((2-メチル-2-アダマンタンアクリル酸エステル) - (メバロニックラクトンメタクリル酸エステル) ) (但し、2-メチル-2-アダマンタンアクリル酸エステル: メバロニックラクトンメタクリル酸エステル=50mo1%: 50mo1%)

(15) ポリ ((2-エチル-2-アダマンタンアクリル酸エステル) - ( $\gamma$ -ブチロラクトンメタクリル酸エステル) ) (但し、2-エチル-2-アダマンタンアクリル酸エステル:  $\gamma$ -ブチロラクトンメタクリル酸エステル=50mo1%: 50mo1%)

(16) ポリ ((5-t-ブチルノルボルネン-5-カルボキシレート) - (ノルボルネン-5-カルボキシレート) ) (但し、5-t-ブチルノルボルネン-5-カルボキシレート: ノルボルネン-5-カルボキシレート=40mo1%: 60mo1%)

(17) ポリ ((5-t-ブチルノルボルネン-5-メチレンヘキサフルオロイソプロピルアルコール) - (ノルボルネン-5-メチレンヘキサフルオロイソプロピルアルコール) ) (但し、5-t-ブチルノルボルネン-5-メチレンヘキサフルオロイソプロピルアルコール: ノルボルネン-5-メチレンヘキサフルオロイソプロピルアルコール=35mo1%: 65mo1%)

(18) ポリ ((5-t-ブチルノルボルネン-5-カルボキシレート) - (無水マレイン酸) ) (但し、5-t-ブチルノルボルネン-5-カルボキシレート: 無水マレイン酸=50mo1%: 50mo1%)

(19) ポリ ((5-t-ブチルノルボルネン-5-カルボキシレート) - (ノルボルネン-5-カルボキシレート) - (無水マレイン酸) ) (但し、5-t-ブチルノルボルネン-5-カルボキシレート: ノルボルネン-5-カルボキシレート: 無水マレイン酸=40mo1%: 10mo1%: 50mo1%)

(20) ポリ ((5-t-ブチルノルボルネン-5-メチレンヘキサフルオロイソプロピルアルコール) - (無水マレイン酸) ) (但し、5-t-ブチルノルボルネン-5-メチレンヘキサフルオロイソプロピルアルコール: 無水マレイン酸=50mo1%: 50mo1%)

(21) ポリ ((5-t-ブチルノルボルネン-5-メチレンヘキサフルオロイソプロピルアルコール) - (ノルボルネン-5-メチレンヘキサフルオロイソプロピルアルコール) - (無水マレイン酸) ) (但し、5-t-ブチルノルボルネン-5-メチレンヘキサフルオロイソプロピルアルコール: ノルボルネン-5-メチレンヘキサフルオロイソプロピルアルコール: 無水マレイン酸=35mo1%: 15mo1%: 50mo1%)

(22) ポリ ((5-t-ブチルノルボルネン-5-カルボキシレート) - (無水マレイン酸) - (2-メチル-2-アダマンタンメタクリレート) - ( $\gamma$ -ブチロラクトンメタクリレート) ) (但し、5-t-ブチルノルボルネン-5-カルボキシレート: 無水マレイン酸: 2-メチル-2-アダマンタンメタクリレート:  $\gamma$ -ブチロラクトンメタクリレート=25mo1%: 25mo1%: 30mo1%: 20mo1%)

(23) ポリ ((5-t-ブチルノルボルネン-5-カルボキシレート) - (無水マレイン酸) - ( $\gamma$ -ブチロラクトンメタクリレート) ) (但し、5-t-ブチルノルボルネン-5-カルボキシレート: 無水マレイン酸:  $\gamma$ -ブチロラクトンメタクリレート=40mo1%: 40mo1%: 20mo1%)

(24) ポリ ((5-t-ブチルノルボルネン-5-カルボキシレート) - (無水マレイン酸) - (2-エチル-2-アダマンタンアクリレート) - (メバロニックラクトンアクリレート) ) (但し、5-t-ブチルノルボルネン-5-カルボキシレート: 無水マレイン酸: 2-エチル-2-アダマンタンアクリレート: メバロニックラクトンアクリレート=25mo1%: 25mo1%: 35mo1%: 15mo1%)

(25) ポリ ((5-t-ブチルノルボルネン-5-カルボキシレート) - (無水マレイン酸) - (メバロニックラクトンアクリレート) ) (但し、5-t-ブチルノルボルネン-5-カルボキシレート: 無水マレイン酸: メバロニックラクトンアクリレート=40mo1%: 40mo1%: 20mo1%)

10

20

30

40

50

## 【0040】

## 【発明の効果】

本発明に係る第1のパターン形成方法によると、酸発生剤は、陰イオンとしてノナフルオロブタンスルfonyl酸又はパーフルオロオクタンスルfonyl酸を含むため、パターン露光されたときに発生する酸の拡散度が小さいので、レジストパターンのラインのエッジラフネスが低減する。

## 【0041】

また、本発明に係る第2のパターン形成方法によると、化学增幅型レジスト材料のベースポリマーは、単分散であって均質であるから、レジストパターンのラインのエッジラフネスが低減する。

10

## 【図面の簡単な説明】

【図1】(a)～(d)は、第1の実施形態に係るパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

【図2】(a)～(d)は、第2の実施形態に係るパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

【図3】(a)～(d)は、従来のパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

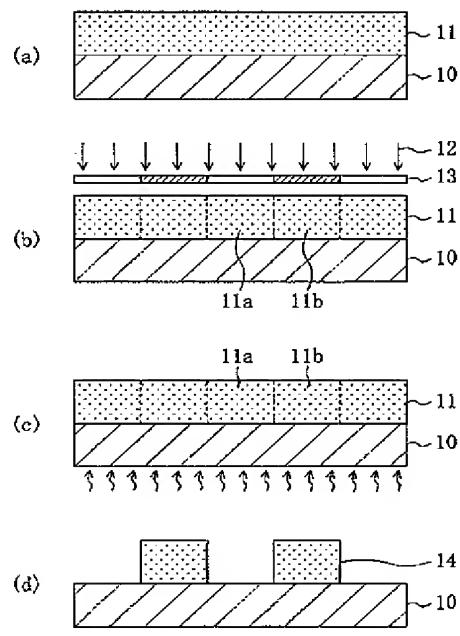
## 【符号の説明】

1 0	基板
1 1	レジスト膜
1 1 a	露光部
1 1 b	未露光部
1 2	電子線
1 3	マスク
1 4	レジストパターン
2 0	基板
2 1	レジスト膜
2 1 a	露光部
2 1 b	未露光部
2 2	電子線
2 3	マスク
2 4	レジストパターン

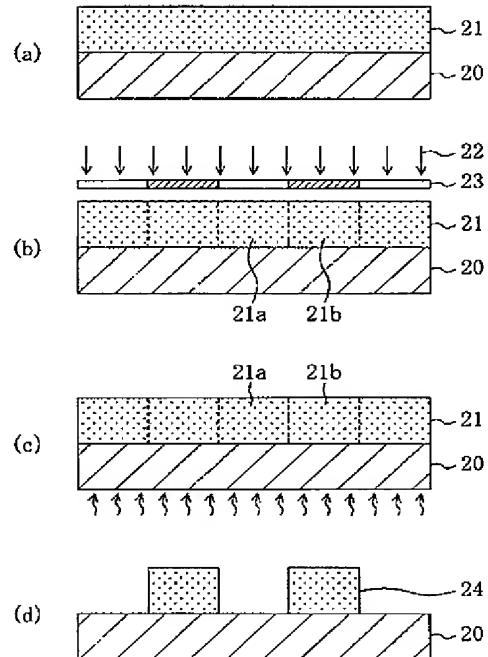
20

30

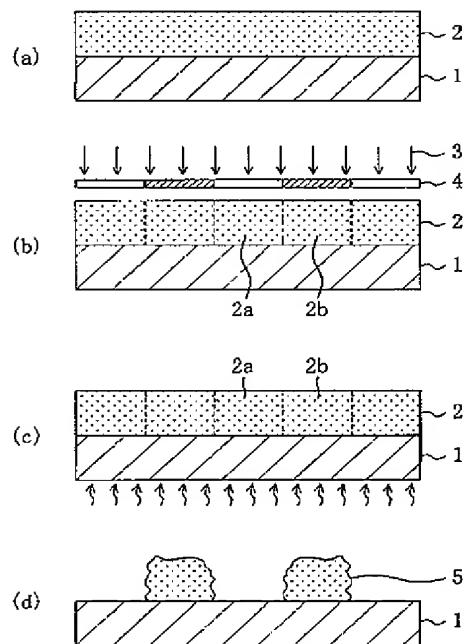
【図 1】



【図 2】



【図 3】



---

フロントページの続き

(74)代理人 100115510

弁理士 手島 勝

(74)代理人 100115691

弁理士 藤田 篤史

(72)発明者 遠藤 政孝

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

(72)発明者 笹子 勝

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

F ターム(参考) 2H025 AA03 AB16 AC06 AD01 AD03 BE07 BE10 BG00 CB16 FA17

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-012513

(43)Date of publication of application : 15.01.2004

(51)Int.Cl.

G03F 7/004

H01L 21/027

(21)Application number : 2002-161651

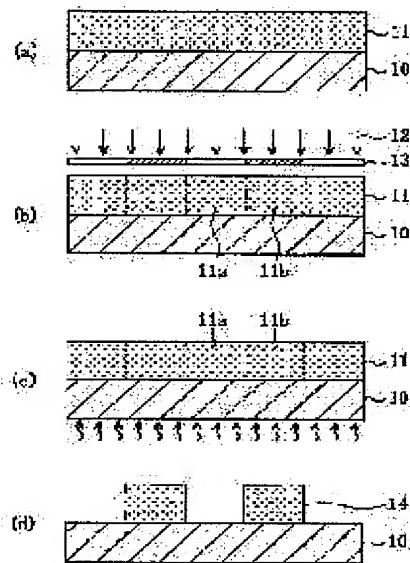
(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 03.06.2002

(72)Inventor : ENDO MASATAKA

SASAKO MASARU

## (54) METHOD OF FORMING PATTERN



## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To decrease an edge roughness of lines in a resist pattern obtained by irradiation with electron beams at a low acceleration voltage.

**SOLUTION:** A resist film 11 consisting of a chemically amplifying resist material having an acid generating agent containing nonafluorobutane sulfonic acid as an anion is formed. The resist film 11 is selectively irradiated with electron beams at a  $\leq 10$  kV low acceleration voltage for pattern exposure and then developed to form a resist pattern 14.

## \* NOTICES \*

JPO and INPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

## CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1]

A process of forming a resist film which consists of a chemical amplification type resist material which has an acid generator which contains nonafluorobutane sulfonic acid or a perfluorooctane sulfonate as negative ion.

A process of accelerating voltage irradiating with an electron beam of 10 kV or less selectively, and performing pattern exposure to said resist film,

A pattern formation method provided with a process of developing said resist film by which pattern exposure was carried out, and forming a resist pattern.

[Claim 2]

The pattern formation method according to claim 1, wherein said acid generator contains triphenylsulfonium as a positive ion.

[Claim 3]

A process of forming a resist film which consists of a chemical amplification type resist material which has monodisperse base polymer,

A process of accelerating voltage irradiating with an electron beam of 10 kV or less selectively, and performing pattern exposure to said resist film,

A pattern formation method provided with a process of developing said resist film by which pattern exposure was carried out, and forming a resist pattern.

[Claim 4]

The pattern formation method according to claim 3 which a degree of dispersion of said base polymer is 1.0 or more, and is characterized by being 1.5 or less.

[Claim 5]

The pattern formation method according to claim 4, wherein said base polymer is a derivative of polyhydroxy styrene.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]

This invention relates to the pattern formation method used for the manufacturing process of a semiconductor integrated circuit device.

[0002]

[Description of the Prior Art]

Acceleration of development of a lithography technology is desired with large integration of an integrated circuit, and downsizing of a semiconductor device. Although pattern formation is performed by the optical

lithography which makes exposing light a mercury lamp, a KrF excimer laser, or an ArF excimer laser at present, the lithography which uses an electron beam is expected for much more minuteness making in future.

[0003]

The throughput was a technical problem although high-resolution-izing was possible for electron beam lithography compared with the exposing light used from the former.

[0004]

Then, adopt the package transfer method using a mask as electron beam lithography which raises a throughput, and. . The electron beam lithography using the low accelerating voltage of 10 kV or less is proposed in order to prevent degradation of the definition by coulomb rebounding of an electron beam. (For example, N.Shimazu, Digest of Papers 2001 InternationalMicroprocesses and NanotechnologyConference, and p.38 (2001).).

[0005]

Hereafter, the conventional pattern formation method using the electron beam of low acceleration voltage as exposing light is explained, referring to drawing 3 (a) – (d).

[0006]

First, the chemical amplification type resist material which has the following presentations is prepared.

[0007]

Poly (1-ethoxyethylstyrene) (– (hydroxystyrene)) (however, 1-ETO)

KISHIE chill styrene: Hydroxystyrene =40mol%:60mol% (base polymer)

.....2g

Triphenylsulfonium trifluoromethylsulfonic acid (acid generator) --

.....0.1g

Propylene-glycol-monomethyl-ether acetate (solvent) ..... 20g

[0008]

Next, as shown in drawing 3 (a), after forming the resist film 2 which applies the aforementioned chemical amplification type resist material, and has a thickness of 0.2 micrometer on the substrate 1, as shown in drawing 3 (b), It irradiates with the electron beam 3 which has the low acceleration voltage of 2 kV to the resist film 2 via the mask 4 in which the desired pattern was drawn, and pattern exposure is performed.

[0009]

Next, as shown in drawing 3 (c), exposure afterbaking (PEB) is performed by heating the substrate 1 for 60 seconds under the temperature of 100 \*\* with a hot plate (the graphic display is omitted). If it does in this way, since it is generated by acid from an acid generator, the exposure part 2a of the resist film 2 will change to fusibility to an alkaline developing solution.

On the other hand, since it is not generated by acid from an acid generator, unexposed part 2b of the resist film 2 is to an alkaline developing solution in the poorly soluble state.

[0010]

Next, as shown in drawing 3 (d), negatives are developed to the resist film 2 using 2.38wt% of a tetramethylammonium hydroxide developing solution (alkaline developing solution). The resist pattern 5

which consists of unexposed part 2b of the resist film 2, and has the pattern width of 0.09 micrometer is formed.

[0011]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

By the way, according to the lithography using the electron beam of low acceleration voltage, a throughput improves, and degradation of definition can be prevented, but on the other hand, in order to use the electron beam of low acceleration voltage, the problem that the edge roughness of the line of a resist pattern worsens occurs. According to these artificers' experiment, edge roughness became very large with 12 nm (3sigma). It is thought that the reason edge roughness worsens is large [ forward scattering ] in the electron beam of low acceleration voltage.

[0012]

Management of the pattern dimension in a semiconductor manufacturing process becomes difficult, and since the pattern with such large edge roughness will transfer a defective pattern in the etching process etc. which are post processes, the problem that the yield gets worse generates it.

[0013]

In view of the above, an object of this invention is to reduce the edge roughness of the line in the resist pattern produced by irradiating with the electron beam of low acceleration voltage.

[0014]

[Means for Solving the Problem]

In order to attain the aforementioned purpose, the 1st pattern formation method concerning this invention is provided with the following.

A process of forming a resist film which consists of a chemical amplification type resist material which has an acid generator which contains nonafluorobutane sulfonic acid or a perfluorooctane sulfonate as negative ion.

A process of accelerating voltage irradiating with an electron beam of 10 kV or less selectively, and performing pattern exposure to this resist film.

A process of developing a resist film by which pattern exposure was carried out, and forming a resist pattern.

[0015]

According to the 1st pattern formation method, since nonafluorobutane sulfonic acid or a perfluorooctane sulfonate is included as negative ion and the degree of diffusion of acid by which it is generated when pattern exposure is carried out is small, edge roughness of a line of a resist pattern reduces an acid generator.

[0016]

As for an acid generator, in the 1st pattern formation method, it is preferred that triphenylsulfonium is included as a positive ion.

[0017]

The 2nd pattern formation method concerning this invention is provided with the following.

A process of forming a resist film which consists of a chemical amplification type resist material which has monodisperse base polymer.

A process of accelerating voltage irradiating with an electron beam of 10 kV or less selectively, and

performing pattern exposure to a resist film.

A process of developing a resist film by which pattern exposure was carried out, and forming a resist pattern.

[0018]

According to the 2nd pattern formation method, base polymer of a chemical amplification type resist material is mono dispersion, and since it is homogeneous, edge roughness of a line of a resist pattern reduces it.

[0019]

In the 2nd pattern formation method, a degree of dispersion of base polymer is 1.0 or more, and it is preferred that it is 1.5 or less.

[0020]

It becomes easy to mass-produce base polymer industrially, since a degree of dispersion of base polymer is 1.0 or more, and since a degree of dispersion of base polymer is 1.5 or less, edge roughness of a line of a resist pattern can be reduced certainly.

[0021]

As for base polymer, in the 2nd pattern formation method, it is preferred that it is a derivative of polyhydroxy styrene.

[0022]

[Embodiment of the Invention]

(A 1st embodiment)

Hereafter, the pattern formation method concerning a 1st embodiment is explained, referring to drawing 1 (a) – (d).

[0023]

First, the chemical amplification type resist material which has the following presentations is prepared.

[0024]

Poly (1-ethoxyethylstyrene) (– (hydroxystyrene)) (however, 1-ETO)

KISHIE chill styrene: Hydroxystyrene =40mol%:60mol% (base polymer)

..... 2g

Triphenylsulfonium nonafluorobutane sulfonic acid (acid generator) —

..... 0.1g

Propylene-glycol-monomethyl-ether acetate (solvent) ..... 20g

[0025]

Next, as shown in drawing 1 (a), after forming the resist film 11 which applies the aforementioned chemical amplification type resist material, and has a thickness of 0.2 micrometer on the substrate 10, as shown in drawing 1 (b), It irradiates with the electron beam 12 which has the low acceleration voltage of 2 kV to the resist film 11 via the mask 13 in which the desired pattern was drawn, and pattern exposure is performed.

[0026]

Next, as shown in drawing 1 (c), exposure afterbaking is performed by heating the substrate 10 for 60 seconds under the temperature of 100 \*\* with a hot plate (the graphic display is omitted). If it does in this way, since acid will generate the exposure part 11a of the resist film 11 from an acid generator, while

changing to fusibility to an alkaline developing solution, since it is not generated by acid from an acid generator, the unexposed part 11b of the resist film 11 is to an alkaline developing solution in the poorly soluble state.

[0027]

Next, as shown in drawing 1 (d), negatives are developed to the resist film 11 using 2.38wt% of a tetramethylammonium hydroxide developing solution (alkaline developing solution), The resist pattern 14 which consists of the unexposed part 11b of the resist film 11, and has the pattern width of 0.09 micrometer is formed.

[0028]

Since according to a 1st embodiment an acid generator contains nonafluorobutane sulfonic acid as negative ion and the degree of diffusion of acid generated from an acid generator is small when the electron beam 12 with the accelerating voltage of 2 kV is irradiated, the edge roughness of the line of the resist pattern 14 decreases. According to these artificers' experiment, the edge roughness of a line is 3 nm (3sigma), and it has checked that edge roughness decreased.

[0029]

Although triphenylsulfonium nonafluorobutane sulfonic acid was used as an acid generator which contains the negative ion which consists of nonafluorobutane sulfonic acid in a 1st embodiment, It may replace with this and p-methylphenyl diphenylsulfonium nonafluorobutane sulfonic acid or diphenyliodonium nonafluorobutane sulfonic acid may be used.

[0030]

In a 1st embodiment, although the acid generator contained nonafluorobutane sulfonic acid as negative ion, even if it replaces with this and the perfluorooctane sulfonate is included as negative ion, the same effect is acquired. A triphenylsulfonium perfluorooctane sulfonate is mentioned as an acid generator which contains a perfluorooctane sulfonate as negative ion.

[0031]

(A 2nd embodiment)

Hereafter, the pattern formation method concerning a 2nd embodiment is explained, referring to drawing 2 (a) – (d).

[0032]

First, the chemical amplification type resist material which has the following presentations is prepared.

[0033]

Poly (t-butylacrylic ester) (- (hydroxystyrene)) (however, t-BU)

Chill acrylic ester: Hydroxystyrene =35mol%:65mol% (degree of dispersion: 1)

. 4 (base polymer) ..... 2g

2,6-dinitrobenzyl tosylate (acid generator) ..... 0.1g

Propylene-glycol-monomethyl-ether acetate (solvent) ..... 20g

[0034]

Next, as shown in drawing 2 (a), after forming the resist film 21 which applies the aforementioned chemical amplification type resist material, and has a thickness of 0.2 micrometer on the substrate 20, as shown in drawing 2 (b), It irradiates with the electron beam 22 which has the low acceleration voltage of 2 kV to the

resist film 21 via the mask 23 in which the desired pattern was drawn, and pattern exposure is performed. [0035]

Next, as shown in drawing 2 (c), exposure afterbaking is performed by heating the substrate 20 for 60 seconds under the temperature of 110 \*\* with a hot plate (the graphic display is omitted). If it does in this way, since acid will generate the exposure part 21a of the resist film 21 from an acid generator, while changing to fusibility to an alkaline developing solution, since it is not generated by acid from an acid generator, the unexposed part 21b of the resist film 21 is to an alkaline developing solution in the poorly soluble state.

[0036]

Next, as shown in drawing 2 (d), negatives are developed to the resist film 21 using 2.38wt% of a tetramethylammonium hydroxide developing solution (alkaline developing solution). The resist pattern 24 which consists of the unexposed part 21b of the resist film 21, and has the pattern width of 0.09 micrometer is formed.

[0037]

According to a 2nd embodiment, base polymer of a chemical amplification type resist material is mono dispersion, and since it is homogeneous, the edge roughness of the line of the resist pattern 24 reduces it. According to these artificers' experiment, the edge roughness of a line is 3.5 nm (3sigma), and it has checked that roughness decreased.

[0038]

In a 2nd embodiment, although the degree of dispersion used base polymer which is 1.4, a degree of dispersion in particular is not limited, but should just be mono dispersion. But the degree of dispersion of base polymer is 1.0 or more, and it is preferred that it is 1.5 or less. It becomes easy to mass-produce base polymer industrially as the degree of dispersion of base polymer is 1.0 or more, and the edge roughness of the line of a resist pattern can be certainly reduced as the degree of dispersion of base polymer is 1.5 or less.

[0039]

In a 2nd embodiment, although monodisperse poly (t-butylacrylic ester) (-(hydroxystyrene)) was used as base polymer, it may replace with this and the monodisperse base polymer enumerated below may be used.

- (1) Poly (ethoxy ethyloxy styrene) (-(hydroxystyrene)) (however, ethoxy ethyloxy styrene:hydroxystyrene =35mol%:65mol%)
- (2) Poly (methoxymethyloxy styrene) (-(hydroxystyrene)) (however, methoxymethyloxy styrene:hydroxystyrene =40mol%:60mol%)
- (3) Poly (tetrahydropyranloxy styrene) (-(hydroxystyrene)) (however, tetrahydropyranloxy styrene:hydroxystyrene =35mol%:65mol%)
- (4) Poly (phenoxy ethyloxy styrene) (-(hydroxystyrene)) (however, phenoxy ethyloxy styrene:hydroxystyrene =32mol%:68mol%)
- (5) Poly (t-butyloxy styrene) (-(hydroxystyrene)) (however, t-butyloxy styrene:hydroxystyrene =30mol%:70mol%)
- (6) Poly (t-butyloxy carbonyloxy styrene) (-(hydroxystyrene)) (however, t-butyloxy carbonyloxy styrene:hydroxystyrene =30mol%:70mol%)
- (7) Poly (t-butyloxy carbonyl methyloxystyrene) (-(hydroxystyrene)) (however, t-butyloxy carbonyl

methyloxystyrene:hydroxystyrene =28mol%:72mol%)

(8) Poly (t-butylmethacrylic acid ester) (-(hydroxystyrene)) (however, t-butylmethacrylic-acid-ester:hydroxystyrene =38mol%:62mol%)

(9) Poly (t-butylacrylic ester) (-(hydroxystyrene)-(styrene)) (however, t-butylacrylic ester:hydroxystyrene:styrene =33mol%:57mol%:10mol%)

(10) Poly (2-methyl-2-adamantane acrylic ester) (-(mevalonic lactone acrylic ester)) (however, 2-methyl-2-adamantane acrylic ester:mevalonic lactone acrylic ester =50mol%:50mol%)

(11) Poly (2-ethyl-2-adamantane acrylic ester) (-(gamma-butyrolactone acrylic ester)) (however, 2-ethyl-2-adamantane acrylic ester:gamma-butyrolactone acrylic ester =50mol%:50mol%)

(12) Poly (2-methyl-2-adamantane methacrylic acid ester) (-(mevalonic lactone methacrylic acid ester)) (however, 2-methyl-2-adamantane methacrylic-acid-ester:mevalonic lactone methacrylic-acid-ester =50mol%:50mol%)

(13) Poly (2-ethyl-2-adamantane methacrylic acid ester) (-(gamma-butyrolactone methacrylic acid ester)) (however, 2-ethyl-2-adamantane methacrylic-acid-ester:gamma-butyrolactone methacrylic-acid-ester =50mol%:50mol%)

(14) Poly (2-methyl-2-adamantane acrylic ester) (-(mevalonic lactone methacrylic acid ester)) (however, 2-methyl-2-adamantane acrylic ester:mevalonic lactone methacrylic-acid-ester =50mol%:50mol%)

(15) Poly (2-ethyl-2-adamantane acrylic ester) (-(gamma-butyrolactone methacrylic acid ester)) (however, 2-ethyl-2-adamantane acrylic ester:gamma-butyrolactone methacrylic-acid-ester =50mol%:50mol%)

(16) Poly (5-t-butyl norbornene 5-carboxylate) (-(norbornene 5-carboxylate)) (however, 5-t-butyl norbornene 5-carboxylate:norbornene 5-carboxylate =40mol%:60mol%)

(17) Poly (5-t-butyl norbornene 5-methylene hexafluoro isopropyl alcohol) (-(norbornene 5-methylene hexafluoro isopropyl alcohol)). (However, 5-t-butyl norbornene 5-methylene hexafluoro isopropyl alcohol:norbornene 5-methylene hexafluoro isopropyl alcohol =35mol%:65mol%)

(18) Poly (5-t-butyl norbornene 5-carboxylate) (-(maleic anhydride)) (however, 5-t-butyl norbornene 5-carboxylate:maleic anhydride =50mol%:50mol%)

(19) Poly (5-t-butyl norbornene 5-carboxylate) (-(norbornene 5-carboxylate)-(maleic anhydride).) (However, 5-t-butyl norbornene 5-carboxylate:norbornene 5-carboxylate:maleic anhydride =40mol%:10mol%:50mol%)

(20) Poly (5-t-butyl norbornene 5-methylene hexafluoro isopropyl alcohol) (-(maleic anhydride)) (however, 5-t-butyl norbornene 5-methylene hexafluoro isopropyl alcohol:maleic anhydride =50mol%:50mol%)

(21) Poly (5-t-butyl norbornene 5-methylene hexafluoro isopropyl alcohol) (-(norbornene 5-methylene hexafluoro isopropyl alcohol)-(maleic anhydride)). (However, 5-t-butyl norbornene 5-methylene hexafluoro isopropyl alcohol:norbornene 5-methylene hexafluoro isopropyl alcohol:maleic anhydride =35mol%:15mol%:50mol%)

(22) Poly (5-t-butyl norbornene 5-carboxylate) (-(maleic anhydride)-(2-methyl-2-adamantane methacrylate)-(gamma-butyrolactone methacrylate)). (However, 5-t-butyl norbornene 5-carboxylate:maleic anhydride:2-methyl-2-adamantane methacrylate:gamma-butyrolactone methacrylate =25mol%:25mol%:30mol%:20mol%)

(23) Poly (5-t-butyl norbornene 5-carboxylate) (-(maleic anhydride)-(gamma-butyrolactone methacrylate)).

(However, 5-t-butyl norbornene 5-carboxylate:maleic anhydride:gamma-butyrolactone methacrylate =40mol%:40mol%:20mol%)

(24) Poly (5-t-butyl norbornene 5-carboxylate) (-(maleic anhydride)-(2-ethyl-2-adamantane acrylate)-(mevalonic lactone acrylate)). (However, 5-t-butyl norbornene 5-carboxylate:maleic anhydride:2-ethyl-2-adamantane acrylate:mevalonic lactone acrylate =25mol%:25mol%:35mol%:15mol%)

(25) Poly (5-t-butyl norbornene 5-carboxylate) (-(maleic anhydride)-(mevalonic lactone acrylate)). (However, 5-t-butyl norbornene 5-carboxylate:maleic anhydride:mevalonic lactone acrylate =40mol%:40mol%:20mol%)

[0040]

**[Effect of the Invention]**

According to the 1st pattern formation method concerning this invention, an acid generator, Since nonafluorobutane sulfonic acid or a perfluorooctane sulfonate is included as negative ion and the degree of diffusion of the acid by which it is generated when pattern exposure is carried out is small, the edge roughness of the line of a resist pattern decreases.

[0041]

According to the 2nd pattern formation method concerning this invention, base polymer of a chemical amplification type resist material is mono dispersion; and since it is homogeneous, the edge roughness of the line of a resist pattern reduces it.

**[Brief Description of the Drawings]**

[Drawing 1](a) – (d) is a sectional view showing each process of the pattern formation method concerning a 1st embodiment.

[Drawing 2](a) – (d) is a sectional view showing each process of the pattern formation method concerning a 2nd embodiment.

[Drawing 3](a) – (d) is a sectional view showing each process of the conventional pattern formation method.

**[Description of Notations]**

10 Substrate

11 Resist film

11a Exposure part

11b Unexposed part

12 Electron beam

13 Mask

14 Resist pattern

20 Substrate

21 Resist film

21a Exposure part

21b Unexposed part

22 Electron beam

23 Mask

24 Resist pattern

[Translation done.]